

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 27/16 (2006.01)

H01M 10/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410053122.3

[43] 公开日 2006年1月25日

[11] 公开号 CN 1724585A

[22] 申请日 2004.7.23

[21] 申请号 200410053122.3

[71] 申请人 上海南都能源科技有限公司

地址 201206 上海市浦东新区金桥出口加工区川桥路1510号

[72] 发明人 王路 张小聪 高蕾 黄睿
田波义 王众

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 周成

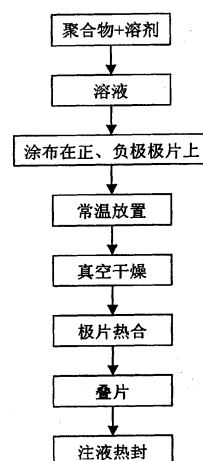
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

[54] 发明名称

聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜及其制备工艺

[57] 摘要

本发明提供了一种聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜及其制备工艺。聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜附着在电极极片上，由聚偏氟乙烯共聚物1重量份与溶剂6-8重量份相混溶，涂布在电极极片上使之形成聚偏氟乙烯共聚物凝胶态聚合物膜，然后向其中注入电解液加工而成。其制备工艺包括制备聚偏氟乙烯共聚物溶液、将溶液涂布在电极极片上、常温放置20-30小时、真空干燥20-30小时、将各成膜电极极片分别进行辊压热合、隔膜叠片、装入铝塑包装膜中注液热封等步骤。本发明的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜导电性能好，其制备方法工艺简单、生产效率高，适合大规模生产应用。具有很好的经济效益和社会效益。



1、一种聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜，附着在电极极片上，其特征在于：由聚偏氟乙烯共聚物 1 重量份与溶剂 6-8 重量份相混溶，涂布在电极极片上使之形成聚偏氟乙烯共聚物凝胶态聚合物膜，然后向其中注入电解液加工而成。

2、如权利要求 1 所述的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜，其特征在于：所述的溶剂为丙酮与丁醇的混合物。

3、如权利要求 1 所述的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜，其特征在于：所述的电解液为 LiPF_6 的线性碳酸酯溶液。

4、一种聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的制备工艺，其特征在于：包括以下步骤：

步骤一、制备聚偏氟乙烯共聚物溶液

取聚偏氟乙烯共聚物 1 重量份与溶剂 6-8 重量份混合，加热搅拌，使聚偏氟乙烯共聚物完全溶解在溶剂中，制备成聚偏氟乙烯共聚物溶液；

步骤二、涂布

将步骤一所得聚偏氟乙烯共聚物溶液均匀涂布在正负极极片上；

步骤三、常温放置

将步骤二所得涂布有聚偏氟乙烯共聚物溶液的正负极极片在常温下放置 20-30 小时，让溶剂自然挥发，在电极极片上初步形成聚偏氟乙烯共聚物的凝胶态薄膜层；

步骤四、真空干燥

将步骤三所得各成膜电极极片置于真空干燥箱中，在 $50-80^\circ\text{C}$ 下干燥 20-30 小时，让溶剂进一步挥发，在各正负极极片上形成稳定的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态薄膜层；

步骤五、热合

将步骤四经真空干燥的各成膜电极极片分别进行辊压热合，使聚偏氟乙烯共聚物凝胶态膜牢固附着在电极极片上；

步骤六、叠片

将步骤五所得各成膜电极极片与隔膜一起按正极极片-隔膜-负极极片-隔膜的间隔方式叠片成一定厚度后，装入铝塑包装膜中；

步骤七、注液热封

向步骤六已装入正极极片、负极极片和隔膜叠片的铝塑包装膜中注入电解液并热封，在各正负极极片上形成聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜。

5. 如权利要求 4 所述的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的制备工艺，其特征在于：所述的溶剂为丙酮与丁醇的混合物。

6. 如权利要求 4 所述的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的制备工艺，其特征在于：所述的电解液为 LiPF_6 的线性碳酸酯溶液。

聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜及其制备工艺

技术领域

本发明涉及一种锂离子电池用凝胶态电解质膜及其制备工艺，尤其涉及一种聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜及其制备工艺。

背景技术

锂离子电池是国内外电池市场的主导产品，目前绝大部分锂离子电池内使用的电解质为有机液态电解质，这种电解质具有电导率高，锂离子迁移数大等优点和特点。但是，液态电解质应用在锂离子电池中，也会产生以下弊端：

1. 该电解质是锂盐的有机溶液，因此在高电压或过充电时易分解产生气体，从而使电池膨胀变形，在极端条件下则会燃烧甚至引起爆炸，同时更会因为气胀问题而导致产品的制造合格率大幅度下降；

2. 对于使用铝塑膜软包装的锂离子电池，由于电极片的差异导致电解液吸收不完全，有少量的游离态电解液在封装过程中可能被抽出，从而影响电池的密封性和产品合格率；

3. 电解液的有机溶剂对于锂甚至碳电极热力学性能不稳定，电极表面钝化现象严重，此外，当过充电或正负极不匹配时，负极表面会有 LiC 枝晶生长，从而增加电池内部短路的危险性。

为了解决液态电解质存在的上述问题，人们开发出了新一代的电解质，即凝胶态电解质。

凝胶态电解质(GPE)是由聚合物母体(或单体)与电解质锂盐、溶剂相混溶，并以某种形式成膜，制成的一种凝胶状电解质。GPE 体系内包有大量液体，电解质锂盐主要分散在液体相中，其离子传输也主要发生在液体相，因而其传输机理与液体电解质相似，聚合物母体主要起支撑作用。因而，凝胶态电解质兼具液态电解液和固态电解质的优点，被公认为最有希望代替液体电解

质应用于锂离子电池。

传统的凝胶态电解质同时具有电解质和隔膜双重作用。一方面，GPE 作为隔膜，需有一定的机械强度和尺寸稳定性，否则容易出现电池性能不稳，甚至短路。在实际应用过程中，也要求 GPE 具有良好的机械加工性能。为了保证 GPE 的机械强度，通常将线性聚合物交联使其形成网状结构。但是，如果交联度过高，不仅会大大降低聚合物对增塑剂的吸收，还会阻碍锂离子的运动。另一方面，为了能达到液体电解质体系具有的 $10^{-3}A/cm^2$ 的放电电流密度的水平，GPE 的室温电导率必须达到或接近 $10^{-3}S/cm$ 的水平。提高 GPE 离子电导率的一个重要方法是添加尽可能多的增塑剂，但加入过多增塑剂后，其机械性能又会受损，而电导率的增加有限。因此，对于传统的凝胶态电解质，要将聚合物的机械强度和增塑剂的用量有机结合起来考虑，需控制的因素太多，给实际的生产控制造成很多麻烦，生产效率及合格率较低，产品的品质稳定性差，实际应用甚少，且会明显加大电池内阻，影响高倍率放电性能。

发明内容

本发明的目的，在于克服现有技术所存在的上述不足，提供一种导电性能好的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜以及一种制作工艺简单、生产效率高的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的制备方法。

本发明的目的是这样实现的：一种聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜，附着在电极极片上，由聚偏氟乙烯共聚物 1 重量份与溶剂 6-8 重量份相混溶，涂布在电极极片上使之形成聚偏氟乙烯共聚物凝胶态聚合物膜，然后向其中注入电解液加工而成。

所述的溶剂为丙酮与丁醇的混合物。

所述的电解液为 $LiPF_6$ 的线性碳酸酯溶液。

一种聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的制备工艺，包括以下步骤：

步骤一、制备聚偏氟乙烯共聚物溶液

取聚偏氟乙烯共聚物 1 重量份与溶剂 6-8 重量份混合，加热搅拌，使聚偏氟乙烯共聚物完全溶解在溶剂中，制备成聚偏氟乙烯共聚物溶液；

步骤二、涂布

将步骤一所得聚偏氟乙烯共聚物溶液均匀涂布在正负极极片上；

步骤三、常温放置

将步骤二所得涂布有聚偏氟乙烯共聚物溶液的正负极极片在常温下放置20-30小时，让溶剂自然挥发，在电极极片上初步形成聚偏氟乙烯共聚物的凝胶态薄膜层；

步骤四、真空干燥

将步骤三所得各成膜电极极片置于真空干燥箱中，在50-80°C下干燥20-30小时，让溶剂进一步挥发，在各正负极极片上形成稳定的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态薄膜层；

步骤五、热合

将步骤四经真空干燥的各成膜电极极片分别进行辊压热合，使聚偏氟乙烯共聚物凝胶态膜牢固附着在电极极片上；

步骤六、叠片

将步骤五所得各成膜电极极片与隔膜一起按正极极片-隔膜-负极极片-隔膜的间隔方式叠片成一定厚度后，装入铝塑包装膜中；

步骤七、注液热封

向步骤六已装入正极极片、负极极片和隔膜叠片的铝塑包装膜中注入电解液并热封，在各正负极极片上形成聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜。

所述的溶剂为丙酮与丁醇的混合物。

所述的电解液为LiPF₆的线性碳酸酯溶液。

本发明的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜及其制备方法由于采用了上述的技术方案，使之与现有技术相比，具有以下优点和积极效果：

1、本发明的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜置于隔膜和正、负极极片之间，并使得隔膜和极片有非常好的粘结效果，从而有利于离子的迁移，提高了导电性能。

2、本发明的凝胶态电解质膜不需要起隔膜的作用，因而对机械性能的要求不高，具有与液态电解液相近的导电性能。

3、本发明的凝胶态电解质膜具备了传统凝胶电解质安全性好的特点，同液态电解质电池相比，采用本发明的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的锂

离子电池安全性能大大提高。

4、本发明的凝胶态电解质膜的制备工艺简单，成本较低，在增加锂离子电池安全性的同时提高了生产率。适合大规模的生产应用。

本发明的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜已经小批量应用于 NLC383562、NLC385085 和 NLC503759 三款型号的电池。应用结果如下：

1. 凝胶态电解质膜的应用，除由于增加了极片的厚度影响了电池的体积利用率而导致容量略有下降外，仍然保持了电池较好的各项电性能，具有优良的高倍率放电特性和高低温环境下的放电性能，其 2C 放电容量达 90% 以上，在 55℃ 和 -20℃ 下放电容量分别为常温放电容量的 95% 和 90%；

2. 具有良好的循环性能，300 周后剩余容量在 80% 以上，达到并超过国标要求；

3. 电池的封装合格率有了明显的提升；

4. 由于电池内的液体电解液存在于聚合物电解质膜的微孔中（聚合物膜外无游离的电解液），因而电池的安全性能有较显著的提高。同液态电解质电池相比，在自由跌落、热冲击、过充电等安全测试中，所有 GPE 电池外观良好，无气胀、漏液等现象发生。

本发明聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的微观形态如图 1、图 2 所示。从图 1、图 2 可见，本发明聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜中所有的微孔分布均匀且孔径尺寸相近。该电解质膜的表面和内层微孔的结构和孔径具有很好的一致性。因此，聚合物膜内的电解液含量同聚合物膜的本体结构如孔径、孔径分布或是孔隙率有关。本发明聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜中的孔径分布窄，孔径大小适中，能形成良好的锂离子迁移渠道，因此，它具有良好的导电率。

对本发明聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的各项性能测试结果如表 1、表 2、表 3、表 4、表 5、表 6 所示。

表 1：电导率和孔隙率

聚合物名称	σ (mS/cm)	孔隙率
聚偏氟乙烯共聚物	1.62	0.85

表 1 数据说明，聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的电导率大且孔隙

率较高，因此选用聚偏氟乙烯共聚物体系作为聚合物电解质的基质材料。

表 2：倍率性能

类别	电池编号	0.2C 放电容量 (mAh)	0.5C 放电容量 (mAh)	$n_{0.5C}$	1C 放电容量 (mAh)	n_{1C}	2 C 放电容量 (mAh)	n_{2C}
GPE 电池	1	1523	1515	99.50%	1474	96.80%	1375	90.30%
	2	1527	1521	99.60%	1461	95.70%	1399	91.60%
	3	1512	1505	99.50%	1457	96.40%	1368	90.5%
	4	1516	1510	99.60%	1464	96.60%	1382	91.20%
非 GPE 电池	5	1563	1555	99.50%	1524	97.50%	1472	94.2%
	6	1573	1565	99.50%	1552	98.70%	1475	93.8%
	7	1568	1559	99.40%	1518	96.8%	1467	93.6%
	8	1580	1568	99.20%	1542	97.6%	1491	94.4%

表 3：高温(55℃)放电性能

类别	电池编号	常温放电容量 (mAh)	高温放电容量 (mAh)	n
GPE 电池	1	1518	1453	95.70%
	2	1523	1453	95.40%
非 GPE 电池	3	1551	1492	96.20%
	4	1562	1488	95.30%

注：各取 2 颗 GPE 电池和非 GPE 电池做高温放电，测试完毕后，发现有一颗非 GPE 电池有微量气胀，但在常温放置半小时后恢复正常。其它 3 颗外观无变化。

表 4: 低温(-20℃)放电性能

类别	电池编号	常温放电容量 (mAh)	低温放电容量 (mAh)	n
GPE 电池	1	1506	1379	91.6%
	2	1515	1375	90.8%
非 GPE 电池	3	1551	1461	94.2%
	4	1560	1463	93.8%

表 5: 循环性能

类别	电池编号	初始容量 (mAh)	100 周放电容量 (mAh)	n	300 周放电容量 (mAh)	n
GPE 电池	1	1513	1398	92.4%	1295	85.6%
	2	1517	1391	91.7%	1286	84.8%
非 GPE 电池	3	1556	1452	93.3%	1390	89.3%
	4	1568	1470	93.8%	1386	88.4%

表 6: 安全性能 (包括环境适应性)

测试项目	测试方法及标准	测试结果	测试结论	
			GPE 电池	非 GPE 电池
振动	在三个相互垂直的方向按单振幅 0.38mm (振动频率 10~30Hz)、0.19mm (振动频率 30~55Hz) 循环扫描振动 30min, 扫描速度为 1oct/min。	电池应不爆炸不起火, 此外, 还应不冒烟, 不漏液	OK	OK
碰撞	在三个相互垂直的方向以 100m/s ² 脉冲峰值加速度及 16ms 的脉冲持续时间, 冲击 1000±10 次。		OK	OK

自由跌落	电池从 1m 高处自由落到 20mm 厚的木板上, 在三个相互垂直的方向各进行 2 次(正负方向各 1 次)。再以 1C5A 电流进行充放电循环 3 次。	电池无漏液、无冒烟、无爆炸; 放电时间 $\geq 51\text{min}$	OK 电池外观良好	OK 少量电池轻微胀气
重物冲击	电池放置于冲击台上, 将 10kg 重锤自 1m 高度自由落下, 冲击已固定在夹具中的电池。		OK	OK
热冲击	将电池置于重力对流炉或鼓风机加热炉中。以每分钟 $5 \pm 2^\circ\text{C}$ 的速率升温至 $150 \pm 2^\circ\text{C}$, 并保持这个温度 10min 直至测试结束。	电池应不爆炸不起火	OK 电池外观良好	OK 少量电池胀气较严重
过充电	将接有热电偶的电池置于通风橱中, 接正负极于恒流恒压源, 调节电流至 3C5A、电压为 5V。然后对电池以 3C5A 充电, 直至电池电压为 5V, 电流接近于 0A。	电池应不爆炸、不起火、不冒烟、不漏液	OK 电池外观良好	OK 少量电池轻微胀气
短路	将接有热电偶的电池置于通风橱中, 短路其正负极 (线路总电阻不大于 $50\text{m}\Omega$), 试验过程中监视电池温度变化。当电池温度下降到比峰值低约 10°C 时, 结束试验。	电池不起火、不爆炸。电池外表面温度不超过 150°C	OK 电池外观良好	OK 少量电池轻微胀气

另外，对采用发明聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜制备的电池进行了高温湿热环境测试并进行了对比试验，分别将 20 颗 GPE 电池和非 GPE 电池放入高温湿热箱中静置 48 小时后取出。20 颗 GPE 电池无气胀、漏液等异常现象出现；2 颗非 GPE 电池发生微量气胀，但在常温放置半小时后恢复正常。

附图说明

图 1 是本发明聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的断面 SEM（扫描电镜）图象；

图 2 是本发明聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的表面 SEM（扫描电镜）图象；

图 3 是本发明聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜的制备工艺流程图。

具体实施方式

下面通过几个实施例结合图 3 对本发明聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜及其制作工艺作进一步的说明。

实施例 1

取聚偏氟乙烯共聚物 1 公斤与丙酮、丁醇的混合溶剂 7 公斤（其中丙酮 6 公斤、丁醇 1 公斤）混合，加热至 50°C 左右并不断搅拌，使聚偏氟乙烯共聚物完全溶解在溶剂中，制备成聚偏氟乙烯共聚物溶液，将溶液分别涂布在各正极极片和负极极片上形成薄膜，常温下放置 24 小时，让溶剂自然挥发，在电极极片上初步形成聚偏氟乙烯共聚物的凝胶态薄膜层。然后将上述成膜电极极片置于真空干燥箱中，在 65-70°C 下干燥 24 小时，让溶剂进一步挥发，在电极极片上形成稳定的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态薄膜层。然后对成膜电极极片进行辊压热合，使聚偏氟乙烯共聚物凝胶态膜牢固附着在电极极片上；接着将各成膜电极极片与隔膜一起按正极极片-隔膜-负极极片-隔膜的间隔方式叠片成一定厚度后，装入铝塑包装膜中，注入 LiPF₆ 的线性碳酸酯溶液并热封，就在正负极极片上形成了本发明的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜。

实施例 2

取聚偏氟乙烯共聚物 1 公斤与丙酮、丁醇的混合溶剂 6 公斤（其中丙酮 5

公斤、丁醇 1 公斤) 混合, 加热至 50°C 左右并不断搅拌, 使聚偏氟乙烯共聚物完全溶解在溶剂中, 制备成聚偏氟乙烯共聚物溶液, 将溶液分别涂布在各正极极片和负极极片上形成薄膜, 常温下放置 20 小时, 让溶剂自然挥发, 在电极极片上初步形成聚偏氟乙烯共聚物的凝胶态薄膜层。然后将上述成膜电极极片置于真空干燥箱中, 在 60-70°C 下干燥 20 小时, 让溶剂进一步挥发, 在电极极片上形成稳定的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态薄膜层。然后对成膜电极极片进行辊压热合, 使聚偏氟乙烯共聚物凝胶态膜牢固附着在电极极片上; 接着将各成膜电极极片与隔膜一起按正极极片-隔膜-负极极片-隔膜的间隔方式叠片成一定厚度后, 装入铝塑包装膜中, 注入 LiPF_6 的线性碳酸酯溶液并热封, 就在正负极极片上形成了本发明的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜。

实施例 3

取聚偏氟乙烯共聚物 1 公斤与丙酮、丁醇的混合溶剂 8 公斤(其中丙酮 6.5 公斤、丁醇 1.5 公斤) 混合, 加热至 50°C 左右并不断搅拌, 使聚偏氟乙烯共聚物完全溶解在溶剂中, 制备成聚偏氟乙烯共聚物溶液, 将溶液分别涂布在各正极极片和负极极片上形成薄膜, 常温下放置 30 小时, 让溶剂自然挥发, 在电极极片上初步形成聚偏氟乙烯共聚物的凝胶态薄膜层。然后将上述成膜电极极片置于真空干燥箱中, 在 70-80°C 下干燥 30 小时, 让溶剂进一步挥发, 在电极极片上形成稳定的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态薄膜层。然后对成膜电极极片进行辊压热合, 使聚偏氟乙烯共聚物凝胶态膜牢固附着在电极极片上; 接着将各成膜电极极片与隔膜一起按正极极片-隔膜-负极极片-隔膜的间隔方式叠片成一定厚度后, 装入铝塑包装膜中, 注入 LiPF_6 的线性碳酸酯溶液并热封, 就在正负极极片上形成了本发明的聚偏氟乙烯共聚物凝胶态电解质膜。



图 1



图 2

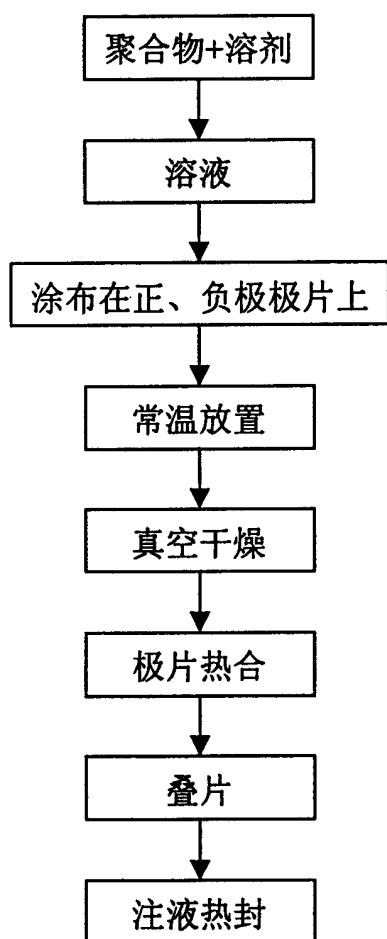


图 3